

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-012313

(43)Date of publication of application : 15.01.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
D06M 15/256

(21)Application number : 2001-192480

(71)Applicant : KANSAI TLO KK

(22)Date of filing : 26.06.2001

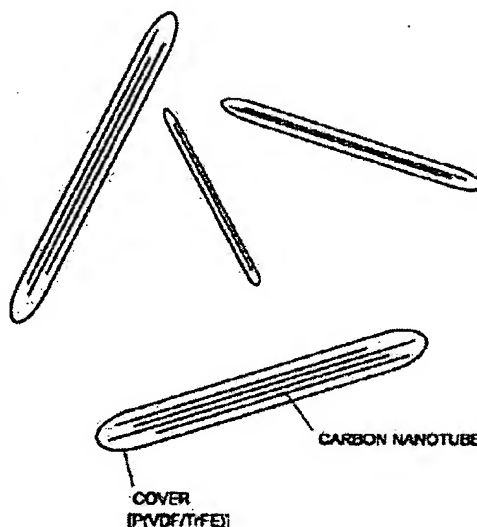
(72)Inventor : KHALIL EL-HAMI  
SAITO TAKESHI  
MATSUSHIGE KAZUMI

## (54) CARBON NANOTUBE WITH PROTECTIVE COVER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide first a cover to protect a carbon nanotube and to provide secondarily a means capable of cutting anywhere on the carbon nanotube by applying a property of the protective cover.

SOLUTION: This carbon nanotube with a protective cover is manufactured as follows; a solution of a straight chain alkyl halide polymer is mixed in a dispersion liquid of the carbon nanotube, by heating the mixture, the carbon nanotube which is covered with the protective cover of the straight chain alkyl halide polymer is manufactured. With regards to cutoff, it is performed by irradiating a place to be cut of the carbon nanotube with the protective cover with an electron beam.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-12313

(P2003-12313A)

(43) 公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
D 0 6 M 15/256		D 0 6 M 15/256	4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-192480 (P2001-192480)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 899000046

関西ティール・エル・オー株式会社  
京都府京都市下京区中堂寺栗田町93番地

(72) 発明者 カリル エル ハミ

京都市左京区吉田本町 京都大学ベンチャー  
ビジネスラボラトリー内

(72) 発明者 齋藤 毅

京都市左京区吉田本町 京都大学ベンチャー  
ビジネスラボラトリー内

(74) 代理人 100095670

弁理士 小林 良平 (外1名)

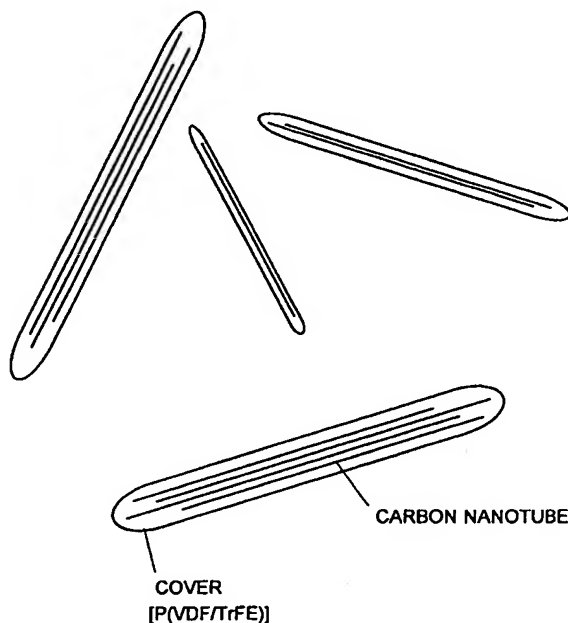
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 保護カバー付カーボンナノチューブ

(57) 【要約】

【課題】 第1に、カーボンナノチューブを保護するためのカバーを提供する。また、その保護カバーの特性を応用することにより、第2に、カーボンナノチューブを任意の箇所で切断する方法を提供する。

【解決手段】 保護カバー付カーボンナノチューブは、次のようにして作製する。まず、カーボンナノチューブ分散液に直鎖状ハロゲン化アルキル重合体溶液を加え、この混合液を加熱することにより、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の保護カバーで覆われたカーボンナノチューブを作製する。次に切断は、このように作製された保護カバー付カーボンナノチューブの切断すべき箇所に電子ビームを照射することにより行われる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブ分散液に直鎖状ハロゲン化アルキル重合体溶液を加え、該混合液を加熱することにより直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の保護カバーで覆われたカーボンナノチューブを作製する方法。

【請求項2】 上記直鎖状ハロゲン化アルキル重合体が、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体である請求項1に記載の保護カバー付カーボンナノチューブ作製方法。

【請求項3】 直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の保護カバーで覆われたカーボンナノチューブ。 10

【請求項4】 上記直鎖状ハロゲン化アルキル重合体が、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体である請求項3に記載の保護カバー付カーボンナノチューブ。

【請求項5】 カーボンナノチューブ分散液に直鎖状ハロゲン化アルキル重合体溶液を加え、該混合液を加熱することにより直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の保護カバーで覆われたカーボンナノチューブを作製し、該保護 20  
カバー付カーボンナノチューブの切断すべき箇所を電子ビームを照射することによりカーボンナノチューブを切断する方法。

【請求項6】 上記直鎖状ハロゲン化アルキル重合体が、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンの共重合体である請求項5に記載のカーボンナノチューブの切断方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを保護膜で被覆する方法、及び、そのように被覆 30  
されたカーボンナノチューブを任意の箇所切断する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブはネットワーク状のグラファイト型炭素により形成されるチューブである。1991年に初めて日本において作製された時には多層壁を持つもの（マルチプルウォールタイプ）であったが、1993年に単層壁のもの（シングルウォールタイプ）が作製された。その後、炭素原子の一部又は全部がホウ素（B）やチッ素（N）に置き換わったBCNナノチューブやBNナノチューブ等についても、その存在が確認 40  
されている。

【0003】これらはいずれも、長さが数十nmから数μm程度であるのに対し、直径が0.4～5nm（シングルウォールタイプ）或いは2～50nm（マルチプルウォールタイプ）と、非常に微細且つ細長い形状を有するのが特徴である。そのような形状を活かして、走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope: STM）、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）等の走査プローブ型顕微鏡、或いは、物質の表面を原子単位で操作 50

するナノ操作装置（Atomic/Molecular Manipulator）等に用いられる探針（プローブ）としての用途が考えられている（例えば、特願2001-106641）。

【0004】また、理論計算によると、シングルウォールタイプのカーボンナノチューブは、その立体構造の違いにより導体（金属）又は半導体（p型半導体）のいずれかになることが明らかとなっている。特に、半導体となる構造のカーボンナノチューブでは、その禁制帯（エネルギーギャップ）の大きさがチューブの直径に反比例し、1eV程度から連続的に可変であることが示された。これはシリコン等の他の半導体では得ることのできない特徴であり、種々の特性を付与することの可能な自由度の高い半導体素子の設計の可能性を秘めている。

【0005】更に、既存のいかなる材料と比較しても高強度であること、また、高温まで構造が変化しないこと等の有用な特性を持つことから、構造材料としても今後応用開発が進められるものと期待される。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、カーボンナノチューブは多様な応用の可能性を持つが、その実際的な取り扱いについては、未だ具体的方法や手段が何も提供されていない。

【0007】例えば、上記の通り、カーボンナノチューブには半導体としての性質を持つものがあるが、その電子物性（禁制帯幅の大きさ、導電率等）は空気中の酸素によって影響を受けることが明らかになっている。従って、カーボンナノチューブを使用した電子デバイスを安定的に製造するためには、その製造工程において空気との接触の問題について十分な考慮が払われなければならない。 50

【0008】また、カーボンナノチューブを電子デバイス等に使用する際には、周辺の回路等に合わせたサイズにしなければならない。しかし、あらゆる用途において応用可能且つ簡便な、任意の長さのカーボンナノチューブを得るという方法は未だ開発されていない。

【0009】本発明はこれらの課題を同時に解決するものであり、第1に、カーボンナノチューブを物理的、化学的及び電気的に保護するためのカバーを提供する。そして、その保護カバーの手法を応用することにより、第2に、カーボンナノチューブを任意の箇所切断する方法を提供する。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】まず、本発明に係る保護カバー付カーボンナノチューブは、次のようにして作製する。

- a)カーボンナノチューブ分散液に直鎖状ハロゲン化アルキル重合体溶液を加え、
- b)該混合液を加熱することにより、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の保護カバーで覆われたカーボンナノチューブを作製する。

【0011】また、本発明に係るカーボンナノチューブの切断方法は、上記のように作製された保護カバー付カーボンナノチューブの切断すべき箇所に電子ビームを照射することにより、その箇所で切断する、というものである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態及び効果】保護カバー付カーボンナノチューブの作製方法を具体的に述べると次の通りである。まず、カーボンナノチューブを溶媒に入れ、分散液を作製する。カーボンナノチューブに関しては、本発明ではシングルウォールタイプ/マルチプルウォールタイプのいずれであるかを問わない。溶媒には、メタノール、エタノール等の一般の揮発性溶媒を使用することができる。この分散液中のカーボンナノチューブの濃度は、カーボンナノチューブが十分に均一に分散する程度とし、具体的には $1 \times 10^{-2} \%$ （重量%）以下（好ましくは $1 \times 10^{-3} \%$ 以下）が適当である。なお、効率（生産性・素材経済）の観点より、濃度は $1 \times 10^{-5} \%$ 以上とすることが望ましい。

【0013】それとは別に、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の溶液を作製する。直鎖状ハロゲン化アルキルはカーボンナノチューブの保護カバーの材料となるものであり、その具体例としては、フッ化ビニリデン（VDF）やトリフルオロエチレン（TrFE）、フルオロエチレン等を単量体とする重合体、或いはそれらの共重合体を挙げることができる。また、塩化ビニリデン、トリクロロエチレン、クロロエチレン等の塩化物、或いは臭化物、ヨウ化物等を単量体とする重合体、或いはそれらの共重合体でもよい。溶媒には、これら直鎖状ハロゲン化アルキル重合体を溶解するものであれば何でもよいが、例えばメチルエチルケトン（MEK）、テトラヒドロフラン（THF）等を使用することができる。

【0014】こうして作製したカーボンナノチューブ分散液と直鎖状ハロゲン化アルキル重合体溶液とを混合する。混合比率は、カーボンナノチューブと直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の重量比が概ね1:50程度となるようにする。両溶液を混合した後は、超音波等により十分に攪拌を行うことが望ましい。カーボンナノチューブは非常に微細であるため、通常であればファンデルワールス力により多数のカーボンナノチューブが集合してしまう傾向が強いが、このように直鎖状ハロゲン化アルキル重合体の溶液と混合して十分に攪拌することにより、各カーボンナノチューブは集合体から離れて互いに分離して溶液中に分散する。

【0015】この混合溶液を適宜の基板上に薄く載置する。基板としては、半導体製造に用いられるシリコン基板等の表面の滑らかな平面基板でもよいし、TEM（透過型電子顕微鏡）等で試料載置網として用いられる細かいメッシュでもよい。シリコン基板等の滑らかな平面基板の場合には、混合溶液を表面に滴下し、スピコート

することにより表面に薄く塗布する。メッシュ基板の場合は、単に混合溶液をそのメッシュ基板上に滴下するのみでよい。

【0016】次に、この基板を加熱する。この加熱の温度及び時間は、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体が結晶化する温度及び時間を目安とするが、実際には必ずしも全ての直鎖状ハロゲン化アルキル重合体を結晶化する必要はなく、多くの部分が非結晶（アモルファス）状態となっても構わない。これにより、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体がカーボンナノチューブの回りを覆う（カバーする）ような形で固化する。なお、溶媒は加熱のごく初期の段階で揮発する。加熱の際は、真空中又は直鎖状ハロゲン化アルキルに対して不活性な雰囲気で行う。

【0017】以上の工程により、保護カバーで覆われたカーボンナノチューブが得られる。これによりカーボンナノチューブは、各種取り扱いの際に物理的に保護されることはもちろん、こうして保護カバーで覆われたカーボンナノチューブは空気に触れることがないため、化学的にも保護される。すなわち、半導体としての特性を損なうことなく長期間の保存や工場内での取り扱いが可能となる。また、直鎖状ハロゲン化アルキル重合体は非導電性であるため、本発明による保護カバーは絶縁性保護カバーとなり、半導体であるカーボンナノチューブを電氣的にも保護する。

【0018】次に、これを任意の箇所で切断する方法を具体的に説明する。

【0019】カーボンナノチューブのような棒状体（保護カバーで覆われた場合も同様）を切断する方法としては、圧力で押し切る力学的な方法、強酸を使って超音波で切断する化学的方法、高電圧を印加して切断する電氣的方法等が考えられる。しかし、力学的な方法では切断部周囲の相当広い範囲に損傷が生じ、カーボンナノチューブの有用な特性が得られなくなる可能性が高い。化学的方法では、切断箇所を任意に制御することができない。電氣的方法でも、走査プローブ顕微鏡において、先端にカーボンナノチューブを取り付けた導電性カンチレバーを用いることにより所望位置を正確に切断することは可能ではあるが、簡便性や効率の点から産業的に実用化することは難しい。

【0020】本発明はこれら一般に考えられる方法とは全く異なる方法を用いるものであり、上記のように作製した保護カバー付カーボンナノチューブの切断したい箇所に電子ビームを照射するというものである。詳しく述べると、カーボンナノチューブはグラファイト状の非常に強固な分子構造を有するため、本来、加速電圧が200kV程度の電子線で切断されることはない。しかしながら、本発明に係る方法では電子ビームが直接カーボンナノチューブを切断するのではなく、電子ビーム照射によりまず保護カバーの材料である直鎖状ハロゲン化アルキ

ル重合体が分解し、その分解生成物とカーボンナノチューブと電子ビームの3者の相互作用により、カーボンナノチューブが分解し、そこで切断されるのである。これにより、カーボンナノチューブを任意の箇所で簡単に切断することができ、任意の長さのカーボンナノチューブを得ることや一定の長さのカーボンナノチューブを生産することが可能となる。

#### 【0021】

【実施例】まず、シングルウォールタイプのカーボンナノチューブ(SWNT)の0.01%エタノール分散液を用意する。また、フッ化ビニリデン(VDF)と3フッ化エチレン(TrFE)の共重合体の0.5%メチルエチルケトン溶液を用意した。VDF-TrFE共重合体中におけるVDF:TrFE比率は73:27であった。

【0022】これら分散液と溶液の等量を混合し、超音波攪拌機により約2時間攪拌を行った。

【0023】その後、この混合液の1滴をTEM用のグリッドに載置し、真空中、140℃で2時間加熱した。この温度及び時間はVDF-TrFE共重合体の結晶化を考慮して決定したものであるが、140~150℃の温度範囲で1~2

時間程度の加熱でも、保護カバーを作製することが可能である。

【0024】上記加熱によりVDF-TrFE共重合体が固化した後の試料をTEMで観察すると、1本又は複数本のカーボンナノチューブがカバーに覆われているのが観察できた。その状態の模式図を図1に示す。

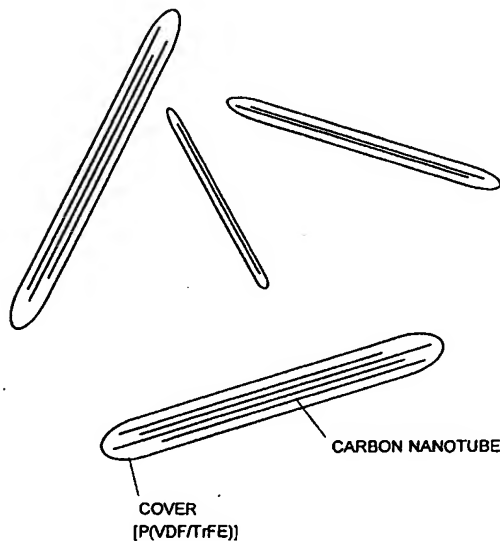
【0025】次に、試料をTEM内に入れたまま、TEMの電子ビーム(e-BEAM)を絞り、1本の保護カバー付カーボンナノチューブの1箇所に集中して照射した。電子ビームの加速電圧は120kV、照射時間は1分である。その後、再びTEMにより試料を観察すると、電子ビームを照射した箇所で保護カバー付カーボンナノチューブが切断されているのが観察された。この切断工程の模式図を図2に示す。

#### 【図面の簡単な説明】

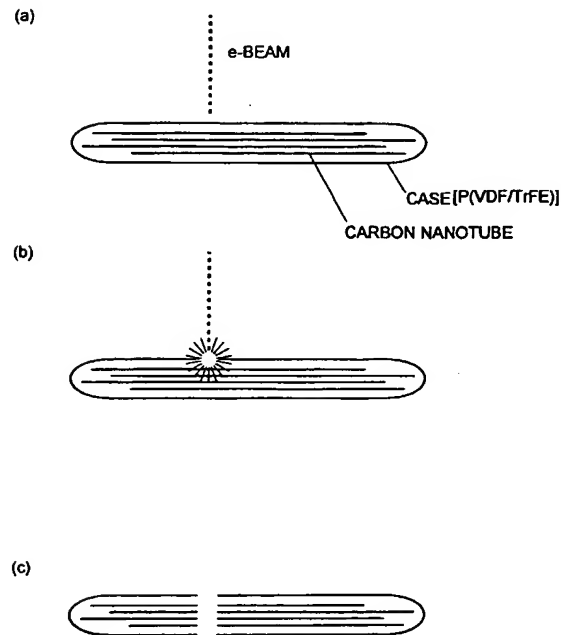
【図1】 保護カバー付カーボンナノチューブの模式図。

【図2】 保護カバー付カーボンナノチューブを切断する工程の模式図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 松重 和美  
京都市左京区吉田本町 京都大学ベンチャー  
ビジネスラボラトリー内

Fターム(参考) 4G046 CB01 CC05 CC10  
4L033 AA09 AB01 AC15 CA17